

**POLYPROPYLENE COMPOSITION**

Patent Number: JP8208909 ✓  
Publication date: 1996-08-13  
Inventor(s): TANIZAKI TATSUYA;; HASHIMOTO MIKIO;; SUGI MASAHIRO;; TSUTSUI TOSHIYUKI  
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD  
Requested Patent: ☒ JP8208909  
Application Number: JP19950260162 19951006  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L23/12; C08F4/642; C08L23/14  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a composition excellent in flexibility, impact resistance and heat resistance by mixing a polypropylene with a propylene-1-butene or -ethylene elastomer produced by using a specified metallocene compound catalyst.

**CONSTITUTION:** This polypropylene composition comprises 5-95wt.% polypropylene A and 95-5wt.% base polypropylene elastomer B. Component B is an elastomer having a specified molecular structure in which the triad tacticity and stereoregularity of a propylene chain composed of head-to-tail bonds are high, and prepared by copolymerizing 50-95mol% propylene with 5-50mol% 1-butene or ethylene in the presence of a catalyst, e.g. a combination of a metallocene compound represented by the formula (wherein M is a group IVa, Va or VIa transition metal; R<1> and R<2> are each H, halogen, a hydrocarbon group or the like; R<3> is a 3-20C alkyl or an aromatic group; R<4> is H or a 1-20C alkyl; X<1> and X<2> are each H, a halogen, a 1-20C hydrocarbon or the like; and Y is a 1-20C hydrocarbon group or the like especially desirably an alkylsilylene or the like) with an organoaluminumoxy compound.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208909

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 23/12  
C08F 4/642  
C08L 23/14  
// C08F210/06  
210/16

識別記号  
LCD  
MFG  
MJG  
MJM

F I

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全32頁)

(21) 出願番号 特願平7-260162  
(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日  
(31) 優先権主張番号 特願平6-302539  
(32) 優先日 平6(1994)12月6日  
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005887  
三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 谷 崎 達 也  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 橋 本 幹 夫  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 杉 正 浩  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物を提供する。

【解決手段】 本発明に係るポリプロピレン組成物は、特定量比の〔A〕ポリプロピレンと、〔B〕特定の〔B-1〕または〔B-2〕とからなる。〔B-1〕プロピレン・1-ブテン系エラストマーは、(1) 1-ブテンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、(2) トリアドタクティシティが90%以上であり、(3) 極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、(4) 分子量分布(Mw/Mn)が3以下であり、(5) B値が1.0～1.5であり、〔B-2〕プロピレン・エチレン系エラストマーは、(1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で含有し、(2) トリアドタクティシティが90%以上であり、(3) プロピレンの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05%以上であり、(4) 極限粘度が0.1～1.2dl/gである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] ポリプロピレン；5～95重量%と、

[B] 下記のプロピレン系エラストマー[B-1] または[B-2]；95～5重量%とからなるポリプロピレン組成物：

[B-1] (1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、

(2) (i) 頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii) 頭-尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・ブテン3連鎖を、

3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル（ヘキサクロボタジエン溶液、テトラメチルシランを基準）で測定したとき、

19.5～21.9ppm に表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0～21.9ppm に表れるピークの面積が90%以上であり、

(3) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が3以下であり、

(5) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が、1.0～1.5であるプロピレン・1-ブテン系エラストマー、または

[B-2] (1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位を5～

50モル%の量で含有し、

(2) 頭-尾結合したプロピレン単位連鎖部の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルで測定されるトリアドタクティシティが90%以上であり、

(3)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定される全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05%以上であり、

(4) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであるプロピレン・エチレン系エラストマー。

【請求項2】 前記の[A] ポリプロピレンが、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を10モル%以下の量で含有するプロピレンと他のオレフィンとのランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

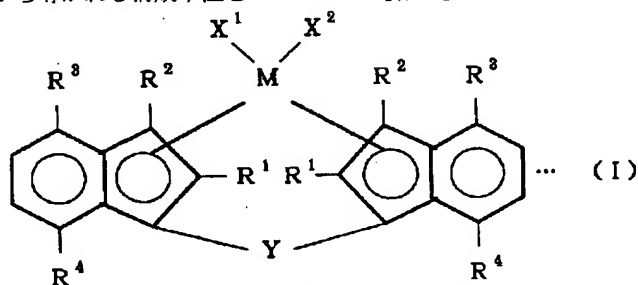
【請求項3】 前記の[B-1] プロピレン・1-ブテン系エラストマーは、上記の特性(1)～(5)に加えて、

(6) 示差走査型熱量計によって測定される融点 $T_m$ が60～140℃であり、かつ該融点 $T_m$ と、1-ブテン構成単位含量 $M$ （モル%）との関係が $-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155$  であり、

(7) X線回折法により測定される結晶化度 $C$ と、1-ブテン構成単位含量 $M$ （モル%）との関係が $C \geq -1.5M + 75$  であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項4】 前記のプロピレン系エラストマー[B]は、

[I] 下記一般式(I) で表される遷移金属化合物と、  
【化1】



(式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、

$R^1$  および $R^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

$R^3$  は、炭素数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であり、

$R^4$  は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、

$X^1$  および $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化

水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

40 Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^5)-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)-$ 、 $-\text{BR}^5-$ または $-\text{AlR}^5-$  [ただし $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基] である。)

【II】 [II-a] 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または[II-b] 前記遷移金属化合物[A] と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により

【III】有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項5】前記遷移金属化合物【A】を示す一般式(I)において、 $R^1$ がメチル基であることを特徴とする請求項4に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項6】前記遷移金属化合物【A】を示す一般式(I)において、 $R^1$ が炭素数2～6の炭化水素基であることを特徴とする請求項4に記載のポリプロピレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、柔軟性、耐衝撃性に優れるとともに、耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来よりポリプロピレンは、剛性、耐熱性、透明性などに優れた熱可塑性成形材料として広く利用されている。このポリプロピレンは、柔軟性および耐衝撃性には劣るので、通常ポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合している。

【0003】このようにポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合すると、柔軟性および耐衝撃性が改善されたポリプロピレン組成物が得られるが、一方耐熱性が低下してしまうという問題点があった。またこのようなポリプロピレン組成物は、低温ヒートシール性の向上も望まれている。

【0004】このため柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物の出現が望まれていた。本発明者らはこのような従来技術に鑑みてポリプロピレンとゴム成分とからなるポリプロピレン組成物について検討したところ、ポリプロピレンと特定の新規なプロピレン系エラストマーとからなるポリプロピレン組成物がこのような特性を示すことを見出した。すなわちこのプロピレン系エラストマーとして、頭-尾結合からなるプロピレン連鎖部のトリアダクティシティ(頭-尾結合しているとともにメチル基の分岐方向がすべて同一である)が高く、かつプロピレンモノマーの2,1-挿入による位置不規則単位(異種結合あるいはインバージョンともいう)が特定の割合にある立体規則性の高いプロピレン・1-ブテン系エラストマーまたはプロピレン・エチレン系エラストマーを用いれば、柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物が形成される。そしてこのようなプロピレン系エラストマーは、特定のメタロセン化合物触媒成分を用いて製造することができることを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】本発明は、柔軟性および耐衝撃性に優

るとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン組成物は、

【A】ポリプロピレン；5～95重量%と、

【B】下記のプロピレン系エラストマー【B-1】または【B-2】；95～5重量%とからなることを特徴としている。

10 【B-1】(1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、1-ブテンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、

(2) (i) 頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii) 頭-尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・ブテン3連鎖を、3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル(ヘキサクロロブタジエン溶液、テトラメチルシランを基準)で測定したとき、19.5～21.9ppmに表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0～21.9ppmに表れるピークの面積が90%以上であり、

(3) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が3以下であり、

(5) 共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値が、1.0～1.5であるプロピレン・1-ブテン系エラストマー、または

30 【B-2】(1) プロピレンから導かれる構成単位を50～95モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位を5～50モル%の量で含有し、

(2) 頭-尾結合したプロピレン単位連鎖部の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルで測定されるトリアダクティシティが90%以上であり、

(3)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定される全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05%以上であり、

(4) 135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであるプロピレン・エチレン系エラストマー。

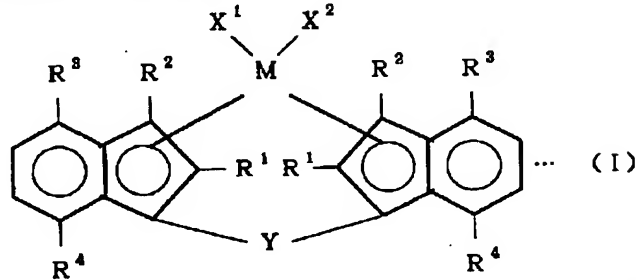
【0007】上記の【A】ポリプロピレンとしては、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を10モル%以下の量で含有するプロピレンと他のオレフィンとのランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0008】また上記のプロピレン・1-ブテン系エラストマー【B-1】は、上記の特性(1)～(5)に加えて、

(6) 示差走査型熱量計によって測定される融点 $T_m$ が60～140℃であり、かつ該融点 $T_m$ と、1-ブテン構成単位含量 $M$ (モル%)との関係が $-2.6M + 130$

$\leq T_m \leq -2.3M + 155$  であり、  
(7) X線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が  $C \geq -1.5M + 75$  であることが好ましい。

【0009】上記のような本発明で用いられるプロピレ



【0011】(式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、R¹ およびR² は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R³ は、炭素数3~20の2級または3級アルキル基または芳香族基であり、R⁴ は、水素原子または炭素数1~20のアルキル基であり、X¹ およびX² は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、Yは、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁵-、-P(R⁵)-、-P(O)(R⁵)-、-BR⁵-または-AIR⁵- [ただしR⁵は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基] である。)

【II】[II-a]有機アルミニウムオキシ化合物、および/または[II-b]前記遷移金属化合物【I】と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により

【III】有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒を用いて製造される。

#### 【0012】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るポリプロピレン組成物について具体的に説明する。本発明に係るポリプロピレン組成物は、下記のようなポリプロピレンと特定のプロピレン系エラストマーとからなる。

#### 【0013】[A] ポリプロピレン

本発明では、ポリプロピレンとして従来公知のポリプロピレンが広く用いられる。このポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであってもあるいはプロピレンと少量たとえば10モル%以下好ましくは5モル%未満の量のプロピレン以外のオレフィンとから導かれる単位を含むプロピレンランダム共重合体であってもよい。これらのう

ン系エラストマー[B]は、

【I】下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

【0010】

【化2】

ちプロピレンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0014】プロピレンランダム共重合体を形成する他のオレフィンとしては、具体的に、プロピレン以外の炭素数2~20のα-オレフィンが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

【0015】本発明で用いられるポリプロピレンは、従来公知の固体状チタン触媒成分を用いて、公知の方法により製造されたポリプロピレンが好適である。またメタロセン化合物触媒成分を用いて得られるポリプロピレンも使用することができる。

【0016】本発明で用いられるポリプロピレンは、融点(Tm)が100~165℃好ましくは120~165℃であることが好ましい。このような融点のポリプロピレンのうちでも、ポリプロピレン組成物を形成する際には、後述するプロピレン系エラストマーの融点よりも高い融点のポリプロピレンを用いることが望ましい。

【0017】またこのポリプロピレンのメルトフローレートMFR(ASTM D1238; 230℃、2.16kg荷重下)は、通常0.1~400g/10分好ましくは1~100g/10分であり、分子量分布(Mw/Mn)は、3を超えて好ましくは4~15であることが望ましい。

【0018】またこのポリプロピレン[A]は、通常、後述するプロピレン系エラストマー[B]よりは硬度が高い。

#### 【0019】[B] プロピレン系エラストマー

本発明では、新規なプロピレン系エラストマーである[B-1]プロピレン・1-ブテン系エラストマー、または[B-2]プロピレン・エチレン系エラストマーが用いられ、これらは組み合わせて用いられてもよい。

【0020】本発明で用いられるプロピレン系エラストマーについては、以下に説明する。

#### [B-1] プロピレン・1-ブテン系エラストマー

(1) 本発明で用いられるプロピレン系エラストマーは、

プロピレンと1-ブテンとのランダム共重合体であって、プロピレンから導かれる単位を50~95モル%好ましくは60~93モル%より好ましくは70~90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を5~50モル%好ましくは7~40モル%より好ましくは10~30モル%の量で含有している。

【0021】このプロピレン・1-ブテン系エラストマーは、プロピレンおよび1-ブテン以外のオレフィンたとえばエチレンなどから導かれる構成単位を少量たとえば10モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0022】(2)プロピレン・1-ブテン系エラストマーの立体規則性(トリアドタクティシティ mm分率)本発明で用いられるプロピレン系エラストマーの立体規則性は、トリアドタクティシティ(mm分率)によって評価することができる。

【0023】このmm分率は、ポリマー鎖中に存在する3個の頭-尾結合したプロピレン単位連鎖を表面ジグザグ構造で表したとき、そのメチル基の分岐方向が同一である割合として定義され、下記のように $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる。

【0024】プロピレン・1-ブテン系エラストマーのmm分率を $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求める際には、具体的にポリマー鎖中に存在するプロピレン単位を含む3連鎖として、(i)頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、および(ii)頭-尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなりかつ第2単位目がプロピレン単位であるプロピレン単位・ブテン単位3連鎖について、mm分率が測定される。

【0025】これら3連鎖(i)および(ii)中の第2単位

表1

シフト値		メチル炭素領域(19.5 ~ 21.9 ppm)		
		第1領域 21.0 ~ 21.9 ppm	第2領域 20.2 ~ 21.0 ppm	第3領域 19.5 ~ 20.2 ppm
頭-尾結合	連鎖(i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
	連鎖(ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr)  PPB (rr) BPB (rr)	

【0030】表中、Pはプロピレンから導かれる構成単位、Bは1-ブテンから導かれる構成単位を示す。表1に示される頭-尾結合3連鎖(i)および(ii)のうち、(i)3連鎖がすべてプロピレン単位からなるPPP (mm)、PPP (mr)、PPP (rr)についてメチル

目(プロピレン単位)の側鎖メチル基のピーク強度からmm分率が求められる。以下に詳細に説明する。

【0026】プロピレン系エラストマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、サンプル管中でプロピレン系エラストマーをロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むヘキサクロブタジエンに完全に溶解させた後、120℃においてプロトン完全デカップリング法により測定される。測定条件は、フリップアングルを45°とし、パルス間隔を3.4T以上(T<sub>1</sub>はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)とする。メチレン基およびメチン基のT<sub>1</sub>は、メチル基より短いので、この条件では試料中のすべての炭素の磁化の回復は99%以上である。ケミカルシフトは、テトラメチルシランを基準として頭-尾結合したプロピレン単位5連鎖(mmmm)の第3単位目のメチル基炭素ピークを21.593ppmとして、他の炭素ピークはこれを基準とした。

【0027】このように測定されたプロピレン・1-ブテン系エラストマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのうち、プロピレン単位の側鎖メチル基が観測されるメチル炭素領域(約19.5~21.9ppm)は、第1ピーク領域(約21.0~21.9ppm)、第2ピーク領域(約20.2~21.0ppm)、第3ピーク領域(約19.5~20.2ppm)に分類される。

【0028】そしてこれら各領域内には、表1に示するような頭-尾結合した3分子連鎖(i)および(ii)中の第2単位目(プロピレン単位)の側鎖メチル基ピークが観測される。

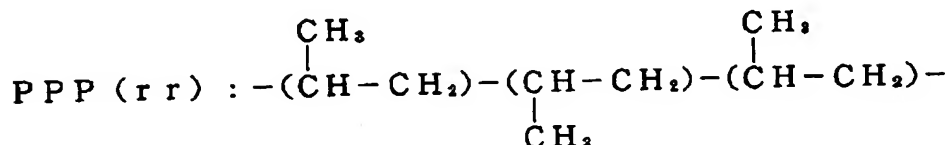
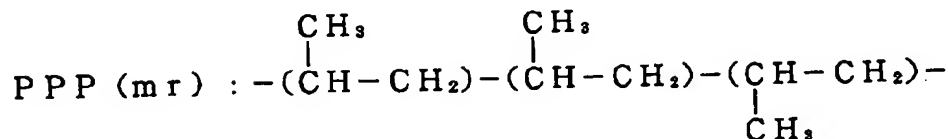
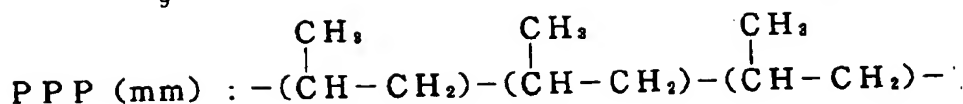
【0029】

【表1】

基の方向を下記に表面ジグザグ構造で図示するが、(ii)ブテン単位を含む3連鎖(PPB、BPB)のmm、mr、rr結合は、このPPPに準ずる。

【0031】

【化3】



【0032】第1領域では、mm結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。第2領域では、mr結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基およびrr結合したPPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。

【0033】第3領域では、rr結合したPPP3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。したがってプロピレン系エラストマーのトリアドタクティシティ（mm分率）は、(i) 頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii) 頭-尾結合したプロピレ

ン単位とブテン単位とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・ブテン3連鎖を、3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル（ヘキサクロロブタジエン溶液、テトラメチルシランを基準）で測定したとき、19.5~21.9ppm（メチル炭素領域）に表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0~21.9ppm（第1領域）に表れるピークの面積の割合（百分率）として、下記式(1)から求められる。

【0034】

【数1】

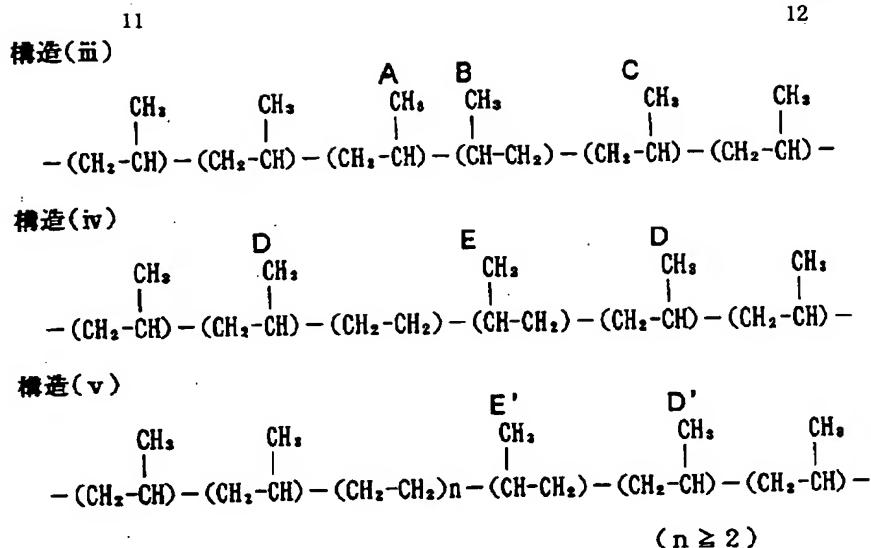
$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{メチル基強度} \{ \text{PPP(mm)} + \text{PPB(mm)} + \text{BPB(mm)} \}}{\text{メチル基強度} \{ \text{PPP(mm)} + \text{PPB(mm)} + \text{BPB(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPB(mr)} + \text{BPB(mr)} + \text{PPP(rr)} + \text{PPB(rr)} + \text{BPB(rr)} \}} \times 100 \quad \dots(1)$$

【0035】本発明に係るプロピレン系エラストマーは、このようにして求められるmm分率が90%以上好ましくは92%以上より好ましくは94%以上である。なおプロピレン系エラストマーは、上記のような頭-尾結合した3連鎖(i) および(ii) 以外にも、下記構造(ii i)、(iv) および(v) で示されるような位置不規則単位

を含む部分構造を少量有しており、このような他の結合によるプロピレン単位の側鎖メチル基に由来するピークも上記のメチル炭素領域（19.5~21.9 ppm）内に観測される。

【0036】

【化4】



【0037】上記の構造(iii)、(iv)および(v)に由来するメチル基のうち、メチル基炭素Aおよびメチル基炭素Bは、それぞれ17.3ppm、17.0ppmで共鳴するので、炭素Aおよび炭素Bに基づくピークは、前記第1～3領域(19.5～21.9ppm)内には現れない。さらにこの炭素Aおよび炭素Bは、ともに頭-尾結合に基づくプロピレン3連鎖に関与しないので、上記のトリアダクティシティ(mm分率)の計算では考慮する必要はない。

【0038】またメチル基炭素Cに基づくピーク、メチル基炭素Dに基づくピークおよびメチル基炭素D'に基づくピークは、第2領域に現れ、メチル基炭素Eに基づくピークおよびメチル基炭素E'に基づくピークは第3領域に現れる。

【0039】したがって第1～3メチル炭素領域には、PPE-メチル基(プロピレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基)(20.7ppm付近)、EPE-メチル基(エチレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基)(19.8ppm付近)、メチル基C、メチル基D、メチル基D'、メチル基Eおよびメチル基E'に基づくピークが現れる。

【0040】このようにメチル炭素領域には、頭-尾結合3連鎖(i)および(ii)に基づかないメチル基のピークも観測されるが、上記式によりmm分率を求める際にはこれらは下記のように補正される。

【0041】PPE-メチル基に基づくピーク面積は、PPE-メチン基(30.6ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができ、EPE-メチル基に基づくピーク面積は、EPE-メチン基(32.9ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。

【0042】メチル基Cに基づくピーク面積は、隣接するメチン基(31.3ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。メチル基Dに基づくピーク面積

は、前記構造(iv)のαβメチレン炭素に基づくピーク(34.3ppm付近および34.5ppm付近で共鳴)のピーク面積の和の1/2より求めることができ、メチル基D'に基づくピーク面積は、前記構造(v)のメチル基E'のメチル基の隣接メチン基に基づくピーク(33.3ppm付近で共鳴)の面積より求めることができる。

【0043】メチル基Eに基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.7ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができ、メチル基E'に基づくピーク面積は、隣接するメチン炭素(33.3ppm付近で共鳴)のピーク面積より求めることができる。

【0044】したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および(ii)に基づくメチル基のピーク面積を求めることができる。

【0045】以上により頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および(ii)に基づくメチル基のピーク面積を評価することができるので、上記式に従ってmm分率を求めることができる。

【0046】なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして帰属することができる。

【0047】(3) 極限粘度[η]  
本発明で用いられるプロピレン・1-ブテン系エラストマーの135℃、デカリン中で測定される極限粘度[η]は、0.1～1.2dl/g好ましくは0.5～1.2dl/gより好ましくは1～1.2dl/gである。

【0048】(4) 分子量分布  
本発明で用いられるプロピレン・1-ブテン系エラストマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィーGPCにより求められる分子量分布(Mw/Mn)は、3以下で



あり好ましくは1.8~3.0より好ましくは1.9~2.5である。

【0049】(5) ランダム性

本発明で用いられるプロピレン・1-ブテン系エラストマーの共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値は、1.0~1.5好ましくは1.0~1.3より好ましくは1.0~1.2である。

【0050】このパラメータB値はコールマン等(B.D. Coleman and T.G. Fox, J. Polym. Sci., A1, 3183(1963))により提案されており、以下のように定義される。

$$B = P_{12} / (2P_1 \cdot P_2)$$

ここで、 $P_1$ 、 $P_2$ はそれぞれ第1モノマー、第2モノマー含量分率であり、 $P_{12}$ は全二分子中連鎖中の(第1モノマー)-(第2モノマー)連鎖の割合である。

【0051】なおこのB値は1のときベルヌーイ統計に従い、 $B < 1$ のとき共重合体はブロック的であり、 $B > 1$ のとき交互的であり、 $B = 2$ のとき交差共重合体であることを示す。

【0052】さらに本発明で用いられるプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]は、

(6) 示差走査型熱量計によって測定される融点 $T_m$ が60~140℃好ましくは80~130℃であることが望ましく、かつ該融点 $T_m$ と、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が $-2.6M + 130 \leq T_m$

$$\begin{aligned} \text{2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合} = & \frac{\{0.5 I \alpha \beta (\text{構造(iii)}, (v)) + 0.25 I \alpha \beta (\text{構造(iv)})\}}{I \alpha \alpha + I \alpha \beta (\text{構造(iii)}, (v)) + 0.5(I \alpha \gamma + I \alpha \beta (\text{構造(iv)}) + I \alpha \delta)} \times 100 \end{aligned}$$

【0057】なおピークが重なることなどにより、 $I \alpha \beta$ などの面積が直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する炭素ピークで補正することができる。

【0058】本発明に係るプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]は、上記のようにして求められるプロピレン連鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入に基づく異種結合単位を、全プロピレン構成単位中0.01%以上具体的に0.01~0.3%程度の割合で含んでいてもよい。

【0059】またプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]のプロピレンの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、 $\beta \gamma$ ピーク(27.4 ppm 付近で共鳴)により求めることができる。

【0060】本発明に係るプロピレン系エラストマーは、プロピレンの1,3-挿入に基づく異種結合の割合が0.05%以下であってもよい。

【0061】[B-2] プロピレン・エチレン系エラストマー

(1) 本発明で用いられるプロピレン・エチレン系エラストマーは、プロピレンとエチレンとのランダム共重合体

$\leq -2.3M + 155$ であることが望ましい。(7) またX線回折法により測定される結晶化度Cと、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が $C \geq -1.5M + 75$ であることが望ましい。

【0053】上記のような本発明に係るプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]は、プロピレン連鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく異種結合単位(位置不規則単位)を含む構造を少量有していることがある。

【0054】重合時、プロピレンは、通常1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)として前記のような頭-尾結合したプロピレン連鎖を形成するが、稀に2,1-挿入あるいは1,3-挿入することがある。2,1-挿入および1,3-挿入したプロピレンは、ポリマー中で、前記構造(iii)、(iv)および(v)で示されるような位置不規則単位を形成する。ポリマー構成単位中のプロピレンの2,1-挿入および1,3-挿入の割合は、前記の立体規則性と同様に $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを利用して、Polymer, 30, 1350(1989)を参考にして下記の式から求めることができる。

【0055】プロピレンの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、下記の式から求めることができる。

【0056】  
【数2】

であって、プロピレンから導かれる構成単位を50~95モル%好ましくは60~93モル%より好ましくは70~90モル%の量で、エチレンから導かれる構成単位を5~50モル%好ましくは7~40モル%より好ましくは10~30モル%の量で含有している。

【0062】このプロピレン・エチレン系エラストマーは、プロピレンおよびエチレン以外のオレフィンから導かれる構成単位を少量たとえば10モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0063】(2) 本発明で用いられるプロピレン・エチレン系エラストマーは、頭-尾結合したプロピレン単位連鎖部の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルで測定されるトリアクタクティシティが90%以上好ましくは92%以上より好ましくは95%以上である。

【0064】プロピレン・エチレン系エラストマーのトリアクタクティシティ(mm分率)は、前記のプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]と同様にして該エラストマーの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル中メチル基の強度(面積)から下記式(2)により求められる。

【0065】  
【数3】

$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{PPP (mm)}}{\text{PPP (mm)} + \text{PPP (mr)} + \text{PPP (rr)}} \times 100 \quad \dots(2)$$

【0066】(式中、PPP(mm)、PPP(mr)、PPP(rr)は、プロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]と同様のプロピレン3連鎖を示す。)

このプロピレン・エチレン系エラストマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトル中メチル炭素領域(19 ppm ~ 23 ppm)は、第1領域(21.2 ~ 21.9 ppm)、第2領域

(20.3 ~ 21.0 ppm) および第3領域(19.5 ~ 20.3 ppm)に分類される。各領域に表れるメチル基のピークを表2に示す。

【0067】

【表2】

表2

シフト値	メチル炭素領域(19 ~ 23 ppm)		
	第1領域 21.1 ~ 21.9 ppm	第2領域 20.3 ~ 21.0 ppm	第3領域 19.5 ~ 20.3 ppm
頭-尾結合	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)

【0068】表中、Pはプロピレンから導かれる構成単位を示す。第1領域では、PPP(mm)で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目の側鎖メチル基が共鳴する。

【0069】第2領域では、PPP(mr)で示されるプロピレン単位3連鎖の第2単位目の側鎖メチル基が共鳴する。第3領域では、PPP(rr)で示されるプロピレン単位3連鎖の第2単位目の側鎖メチル基が共鳴する。

【0070】これらメチル基のピーク強度から上記式(2)により、mm分率を求めることができる。

【0071】なおメチル炭素領域内には、上記のような頭-尾結合プロピレン3連鎖中のプロピレン単位の側鎖メチル基以外にも、下記のような他のプロピレン単位中の側鎖メチル基に由来するピークが観測される。

【0072】すなわちプロピレン同士が頭-尾結合したPPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが第2領域に観測され、EPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に由来するピークが第3領域に観測される。(Eはエチレンから導かれる単位を示す。)またプロピレン・1-ブテン系エラストマーは、前記のプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]において、構造(i)および(ii)で示したような位置不規則単位を含む部分構造を少量有する。

【0073】このうちメチル基Aピークおよびメチル基A'ピークは第2領域に、またメチル基Bピーク、メチル基B'ピークは第3領域に観測される。このようにメチル炭素領域内には、プロピレン単位3連鎖に基づかないメチル基のピークも観測されるが、上記式(2)によりmm分率を求める際にはこれらは下記のように補正される。

【0074】PPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に基づくピーク面積は、PPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(30.

6 ppm付近で共鳴)のピーク面積より評価でき、EPE3連鎖中の第2単位(プロピレン単位)目の側鎖メチル基に基づくピーク面積は、EPE連鎖中の第2単位(プロピレン単位)のメチン基(32.9 ppm 付近で共鳴)のピーク面積より評価できる。

【0075】メチル基A、メチル基A'、メチル基B、メチル基B'に基づくピーク面積は、前記のプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]と同様に評価される。したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域のピーク面積より差し引くと、頭-尾結合したプロピレン3連鎖に基づくメチル基のピーク面積を求めることができるので、上記式に従ってmm分率を求めることができる。

【0076】なおスペクトル中の各ピークは、文献(Polymer, 30(1989)1350)を参考にして帰属した。

【0077】(3)本発明で用いられるプロピレン・エチレン系エラストマーは、<sup>13</sup>C-NMRで測定される全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05%以上好ましくは0.05~0.8%以上より好ましくは0.05~0.7%である。

【0078】この2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、前記のプロピレン・1-ブテン系エラストマー[B-1]と同様にして求められる。また本発明で用いられるプロピレン・エチレン系エラストマーは、プロピレンモノマーの(1,2-)・(1,3-)・(1,2-)挿入に基づく位置不規則単位が0.05%以下であることが好ましい。

【0079】(4)本発明で用いられるプロピレン・エチレン系エラストマーは、135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.1~1.2 dl/g 好ましくは0.5~1.2 dl/g より好ましくは1~1.2 dl/g である。

【0080】上記のような本発明で用いられるプロピレン系エラストマー[B]は、従来公知のゴムに比べていわゆるベタ成分が少ない。

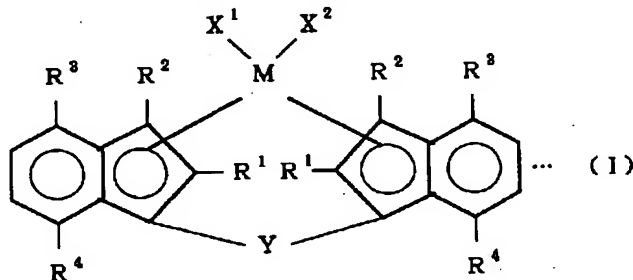
【0081】上記のような本発明で用いられるプロピレ

ン系エラストマーは、

【I】後述するような特定の遷移金属化合物と、

【II】【II-a】有機アルミニウムオキシ化合物、および／または【II-b】前記遷移金属化合物【I】と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により

【III】有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒を用いて、【B-1】プロピレン・1-ブテン系エラストマーの場合には、プロピレンと1-ブテンとを共重合させることにより、また【B-2】プロピレン・エチレン系エラストマーの場合には、プロピレンとエチレンとを



【0084】式中、Mは周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0085】置換基R¹ およびR²

R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0086】具体的に、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられ、ハロゲン化炭化水素基としてはこれら炭化水素基がハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

【0087】またメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリ

共重合させることにより製造される。

【0082】以下本発明でプロピレン系エラストマーを製造する際に用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明で用いられるオレフィン重合触媒を形成する遷移金属化合物【I】（以下「成分【I】」）と記載することがある。）は、下記一般式（I）で示される。

【0083】

【化5】

ル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有置換基、前記含酸素化合物の酸素がイオウに置換したイオウ含有基、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基が挙げられる。

【0088】R¹ としては、これらのうちでも水素原子、メチル基、炭素数2～6の炭化水素基、芳香族基などが好ましく、特にメチル基、炭素数2～6の炭化水素基が好ましい。

【0089】R² としては、これらのうち水素原子、炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0090】置換基R³

R³ は炭素数1～20の炭化水素基、そのハロゲン原子、ケイ素含有基で置換された基であり、中でも炭素数3～20の2級または3級アルキル基または芳香族基であることが望ましい。

【0091】具体的には、2級または3級アルキル基と

しては、i-プロピル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,3-ジメチルブチル、is o-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、is o-ヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられ、芳香族基としては、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどのアリール基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、これらは2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

【0092】これらの基は、 $R^1$  で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基などで置換されていてもよい。

#### 【0093】置換基 $R^1$

$R^1$  は水素原子または炭素数1~20のアルキル基である。アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。

【0094】これらの基は、 $R^1$  で示したようなハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよい。

#### 【0095】 $X^1$ および $X^2$

$X^1$  および  $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基である。

【0096】具体的に、ハロゲン原子、酸素含有基、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基は、前記  $R^1$  と同様である。イオウ含有基としては、前記  $R^1$  で示された基とともにさらにメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどスルフィネート基が挙げられる。

#### 【0097】 $Y$

$Y$ は、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-N

$R^5$ -、-P( $R^5$ )-、-P(O)( $R^5$ )-、-BR<sup>5</sup>-または-A1R<sup>5</sup>-[ただし  $R^5$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素数1~20の2価の炭化水素基、クロロメチレンなどの上記炭素数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリルなどのアルキルジシリル、アルキルアリールジシリル、アリールシリル基などの2価のケイ素含有基、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、 $R^5$  は、前記  $R^1$  と同様のハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基である。

【0098】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレンであることが好ましい。

【0099】以下に上記一般式(1)で表される遷移金属化合物を具体的に例示する。rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン

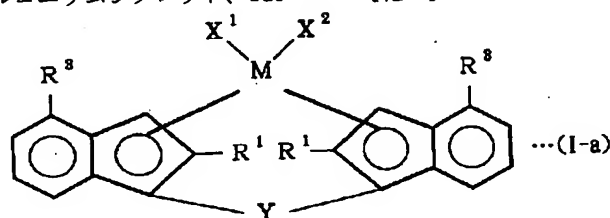
-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシリレンメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシクロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-

-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレンビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウム-ビス (トリフルオロメタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0100】本発明では、上記のような式 (I) で示される遷移金属化合物のうちでも、特に下記の式 (I-a) で示されるような遷移金属化合物が好ましく用いられる。

【0101】

【化6】



【0102】 (式中、M、X¹、X²、R¹、R³、Y は式 (I) と同じであるが、好ましくは R¹ は水素原子、メチル基または芳香族基である。)

このような式 (I-a) で示される好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。

【0103】 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (1-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (2-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-

-ビス {1- (2-メチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (p-フルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (ペンタフルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (p-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (m-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (o-クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (o,p-ジクロロフェニル) フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4- (p-プロモフェニル) }

ル)インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-エチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-

ニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムクロリド  $\text{SO}_2\text{Me}$ 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムクロリド  $\text{OSO}_2\text{Me}$ 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムモノクロリドモノ (トリフルオロメタンスルフォナート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフォナート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (p-トルエンスルフォナート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (メチルスルフォナート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロメタンスルフィナート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (トリフルオロアセテート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムモノクロリドモノ (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジ (n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムモノクロリドモノ (フェノキシド)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニル インデニル) } ハフニウムジクロリドなど。

【0104】上記のうちでも  $\text{R}^1$  がメチル基である化合物が特に好ましい。また上記の式 (I-a) において、 $\text{R}^1$  は炭素数 2~6 の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 6~16 のアリール基である遷移金属化合物も好ましく用いられる。前記式 (I) で示される化合物のうち、このような好ましい化合物を以下に例示する。

【0105】rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナン トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-

10

20

24

4

—

チル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-i-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-n-ヘキシル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントラセニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチ

ル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

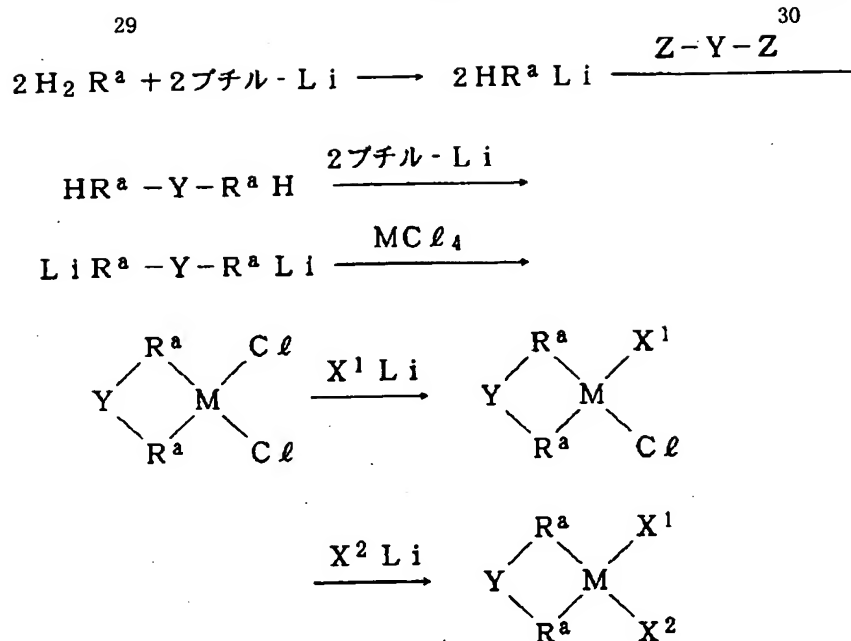
【0106】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属をチタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0107】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような本発明に係る遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて、たとえば式[I-a]で示される化合物は下記のようにして製造することができる。

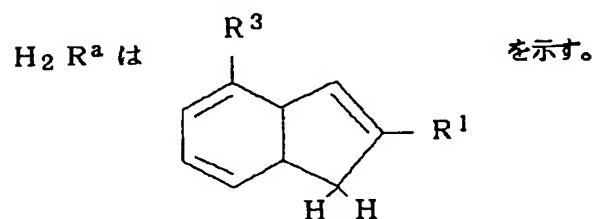
【0108】

【化7】





ただし、ZはCl、Br、I、o-トシル基を示し、



【0109】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する【II-a】有機アルミニウムオキシ化合物（以下「成分【II-a】」と記載することがある。）は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0110】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

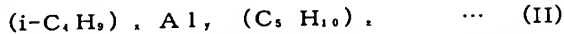
【0111】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0112】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジ

エチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0113】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0114】また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2x$  である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

【0115】アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0116】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する[II-b]前記遷移金属化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物(以下「成分[II-b]」)と記載することがある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

【0117】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$  などが例示できる。

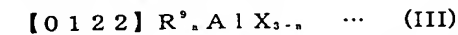
【0118】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェ

ロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが例示できる。

【0119】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどが例示できる。

【0120】上記のような前記遷移金属化合物[I]と反応してイオン対を形成する化合物[II-b]は、2種以上混合して用いることができる。

【0121】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する[III]有機アルミニウム化合物(以下「成分[III]」)と記載することがある。)としては、例えば下記一般式(III)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 $R^n$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、X はハロゲン原子または水素原子であり、n は1~3である。)

上記一般式[III]において、 $R^n$  は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0123】このような有機アルミニウム化合物[II I]としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0124】また有機アルミニウム化合物[III]とし

て、下記一般式 (IV) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^0$  は上記と同様であり、 $L$  は  $-OR^{10}$  基、 $-OSiR^{11}$  基、 $-OAlR^{12}$  基、 $-NR^{13}$  基、 $-SiR^{14}$  基または  $-N(R^{15})AlR^{16}$  基であり、 $n$  は 1~2 であり、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{16}$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^{13}$  は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^1, Al(OAlR^0)_3$  で表される化合物、例えば  $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$  などが好ましい。

【0125】上記一般式 (III) および (IV) で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^1, Al$  で表される化合物が好ましく、特に  $R$  がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0126】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、成分 [I]、成分 [II-a] (または成分 [II-b]) および所望により成分 [III] を不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。

【0127】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0128】オレフィン重合用触媒を調製する際の各成分の混合順序は任意であるが、成分 [II-a] または成分 [II-b]) と成分 [I] とを混合するか、成分 [II-a] と成分 [III] とを混合し、次いで成分 [I] を混合するか、成分 [I] と成分 [II-a] (または成分 [II-b]) とを混合し、次いで成分 [III] を混合するか、あるいは、成分 [I] と成分 [III] とを混合し、次いで成分成分 [II-a] (または成分 [II-b]) を混合することが好ましい。

【0129】上記各成分を混合するに際して、成分 [II-a] 中のアルミニウムと、成分 [I] 中の遷移金属との原子比 ( $Al$  / 遷移金属) は、通常 10~10000、好ましくは 20~5000 であり、成分 (A) の濃度は、約  $10^{-8}$  ~  $10^{-1}$  モル/リットル、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $5 \times 10^{-2}$  モル/リットルの範囲である。

【0130】成分 [II-b] を用いる場合、成分 [I] と成分 [II-b] とのモル比 (成分 [I] / 成分 [II-b]) は、通

常  $0.01 \sim 10$ 、好ましくは  $0.1 \sim 5$  の範囲であり、成分 [I] の濃度は、約  $10^{-8}$  ~  $10^{-1}$  モル/リットル、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $5 \times 10^{-2}$  モル/リットルの範囲である。

【0131】成分 [III] を用いる場合は、成分 [III] 中のアルミニウム原子 ( $Al_c$ ) と成分 [II-a] 中のアルミニウム原子 ( $Al_{a-1}$ ) との原子比 ( $Al_c / Al_{a-1}$ ) は、通常  $0.02 \sim 20$ 、好ましくは  $0.2 \sim 10$  の範囲である。

【0132】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常  $-50 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは  $-20 \sim 120^\circ C$  であり、接触時間は  $1 \sim 1000$  分間、好ましくは  $5 \sim 600$  分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0133】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、無機あるいは有機の、顆粒状ないしは微粒子状の固体である微粒子状担体に、上記成分 [I]、成分 [II] および成分 [III] のうち少なくとも一種の成分が担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0134】無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、などを例示することができる。有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの  $\alpha$ -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

【0135】また、本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記の微粒子状担体、成分 [I]、成分 [I]、予備重合により生成するオレフィン重合体および、所望により成分 [III] から形成されるオレフィン重合触媒であってもよい。

【0136】予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンが用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

【0137】なお、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば、触媒成分としての水なども含むことができる。

【0138】本発明のプロピレン系エラストマーは、上記のオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンと1-ブテンとをまたはプロピレンとエチレンとを、最終的に前記の組成比になるように共重合させることによって製造することができる。重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0139】液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、プロピレンを溶媒として用いることもできる。

【0140】重合温度は、懸濁重合法を実施する際に

は、通常-50~100℃、好ましくは0~90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0~250℃、好ましくは20~200℃の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0~120℃、好ましくは20~100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0141】得られるポリプロピレン系エラストマーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

#### 【0142】ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような

[A] ポリプロピレンを、5~95重量%好ましくは20~90重量%さらに好ましくは40~85重量%の量で、[B] プロピレン系エラストマーを、95~5重量%

%好ましくは80~10重量%さらに好ましくは60~15重量%の量で含有している。

【0143】ポリプロピレン組成物は、樹脂組成物を調製する方法として一般的に知られている方法によって製造され、たとえばポリプロピレン[A]とプロピレン系エラストマー[B]とを熔融混練することにより製造される。

【0144】このようなポリプロピレン組成物は、メルトフローレートMFRが0.1~400g/10分好ましくは1~100g/10分であることが望ましい。また融点が、60~165℃好ましくは80~160℃であることが望ましい。

【0145】本発明に係るポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンとプロピレン系エラストマーとともに、本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、樹脂などを含有していてもよい。

【0146】他の添加剤としては、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化合物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤が挙げられる。

【0147】酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを用いることができる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、

2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス[4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル]ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジリソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(たとえば重合度2~10)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

【0148】硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

【0149】リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-

ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスファイト、トリス (モノ・ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス (オクチルフェニル) ・ビス [4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)] ・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス [4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)] ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール) ・ジ (ノニルフェニル) ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

【0150】さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2- (4-メチルペンタ-3-エニル) -6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。

【0151】また一般式  $M_x A_l y (OH)_2 x + 3 y - 2 z (A)_z \cdot a H_2 O$  ( $M$ はMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正数、 $a$ は0または正数である) で示される複化合物、たとえば  $Mg_6 A_{12} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Mg_6 A_{12} (OH)_{20} CO_3 \cdot 5 H_2 O$ 、 $Mg_6 A_{12} (OH)_{14} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Mg_{10} A_{12} (OH)_{22} (CO_3)_2 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Mg_6 A_{12} (OH)_{16} HPO_4 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Ca_6 A_{12} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Zn_6 A_{12} (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Zn_6 A_{12} (OH)_{16} SO_4 \cdot 4 H_2 O$ 、 $Mg_6 A_{12} (OH)_{12} CO_3 \cdot 3 H_2 O$ などをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

【0152】光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2- (2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリ

エニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル) ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) Ni塩、[2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノラート)] -n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル- $\beta$ - (p-メトキシフェニル) アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバシエート、ポリ [ (6- (1,1,3,3-テトラメチルブチル) イミノ) -1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル {4- (2,2,6,6-テトラメチルピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン]、2- (4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル) エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0153】滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類 (たとえばリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩)、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

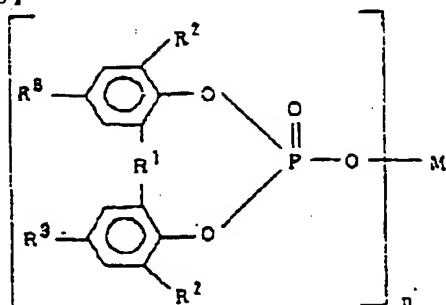
【0154】上記のような添加剤は、ポリプロピレン組成物中、0.0001重量%~10重量%の量で含有されていてもよい。本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような添加剤類を含有することによって、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体を形成することができる。

【0155】また本発明に係るポリプロピレン組成物は、上述のように核剤を含有していてもよい。核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されずとなく用いられるが、中でも下記に挙げる芳香族リソ酸

エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤が好ましい。

【0156】

【化8】



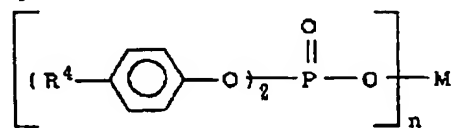
【0157】(式中、R<sup>1</sup>は酸素、硫黄または炭素数1～10の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同種であっても異種であってもよく、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が結合して環状となっていていてもよく、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-

メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0158】

【化9】

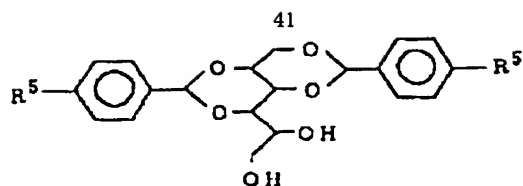


【0159】(式中、R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0160】

【化10】



【0161】(式中、R<sup>5</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-i-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

【0162】さらに核剤としては、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属塩を用いることができ、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0163】またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。上記のような核剤は、ポリプロピ

42

レン組成物[A]中、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%の量で含有されていてもよい。

【0164】上記のような核剤を含有していると、ポリプロピレン組成物の結晶化速度が向上され、結晶化時に結晶粒子を微細化することができるとともに、より高速で成形することができる。

【0165】また他の樹脂としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリエチレン、ポリ1-ブテンなどのα-オレフィン単独重合体またはα-オレフィン共重合体、α-オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナイロン、ポリカーボネート、ABS、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。

【0166】さらに本発明に係るポリプロピレン組成物は、無機充填剤を含有していてもよい。無機充填剤として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤、マイカなどのフレーク状充填剤、塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カルシウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレスタダイトなどの繊維状充填剤、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。

【0167】本発明では、これらのうちでも微粉末タルクが好ましく用いられ、特に平均粒径0.2～3μmさらには0.2～2.5μmの微粉末タルクが好ましく用いられる。

【0168】またこのタルクは、平均粒径5μm以上の粒子の含有量が、10重量%以下好ましくは8重量%以下であることが好ましい。なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

【0169】本発明では、このようなタルクのうちでも、アスペクト比(縦または横のいずれかの長さで厚みの比を示す)の平均値が3以上、特に4以上であるタルクが好ましく用いられる。

【0170】また本発明で用いられる無機充填剤特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコール

などの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。

【0171】このような表面処理が施されたタルクなどの無機充填剤を用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたポリプロピレン組成物を得ることができる。

【0172】上記のような無機充填剤は、2種以上併用してもよい。また本発明では、このような無機充填剤とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を必要に応じて用いることもできる。

#### 【0173】

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン組成物は、柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れている。このようなポリプロピレン組成物は、ヒートシーラブルOPP、耐衝撃性が改良された容器などの射出成形体、延伸ブロー成形体、レトルト食器用容器、フィルム、シートなどに好適に使用することができる。

【0174】また、本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記以外にも広範な用途に利用することができ、ハウジング、洗濯槽などの家電用途、たとえばトリム、インパネ、コラムカバーなどの自動車内装用途、フェンダー、バンパー、サイドモール、マッドガード、ミラーカバーなどの自動車外装用途、一般雑貨用途などにも利用することができる。

#### 【0175】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0176】

##### 【物性測定法】

【1-ブテン含量】 $^{13}\text{C}$ -NMRを利用して求めた。

【0177】【極限粘度 $[\eta]$ 】135℃デカリン中で測定し、dl/gで示した。

【0178】【分子量分布(Mw/Mn)】分子量分布(Mw/Mn)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

【0179】分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径27mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 < M_w < 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0180】【B値】なお、組成分布B値は、10mm $\phi$ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -N

MRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、積算回数2000~5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから $P_e$ 、 $P_o$ 、 $P_{oe}$ を求めることにより算出した。

【0181】【トリアドタクティシティ】ヘキサクロブタジエン溶液(テトラメチルシランを基準)で $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定し、19.5~21.9ppmに表れるピークの全面積(100%)に対する21.0~21.9ppmに表れるピークの面積の割合(%)を求めた。

【0182】【2,1-挿入に基づく異種結合の割合】Polymer, 30, 1350(1989)を参考にして、前記した方法により $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを利用して求めた。

【0183】【融点(Tm)】試料約5mgをアルミバンに詰め10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち20℃/分で室温まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。測定は、パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用いた。

【0184】【結晶化度】成形後少なくとも24時間経過した厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

【0185】【ヒートシール強度】以下の実施例で得られた積層フィルムを試料として用いて試験した。ポリプロピレン組成物と、延伸ホモポリプロピレンとから形成された積層フィルムを、ポリプロピレン組成物側面同志で重ねあわせて、2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1秒間巾5mmのシールバーにより、各温度でヒートシールした後、放冷した。

【0186】次いでこの試料から15mm巾の試験片を切り取り、クロスヘッドスピード200mm/minでシートヒール部を剥離した際に強度が300g/15mmになる時の温度をヒートシール開始温度とした。

【0187】【曇り度(ヘイズ)】ASTM D1003に準じて製膜したフィルムを、50℃のエアーオープン中で1日エージングした。エージング前後の曇り度(ヘイズ)をそれぞれ測定した。

【0188】【スリップ性】ASTM D1894に準じて製膜したフィルムを、50℃のエアーオープン中で1日エージングした。エージング前後の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。

【0189】【耐ブロッキング性】ASTM D1893に準じて評価した。上記の(1)ヒートシール強度測定用試料フィルムを巾10cm、長さ15cmに切り出し、ポリプロピレン組成物が積層されている面同志を重ね合わせた後2枚のガラス板で挟み、10kgの荷重を乗せ、50℃のエアーオープン中に放置する。1日後にサンプルを取り出し、剥離強度を万能試験機で測定し、1cm当たりの剥離強度をブロッキング値とした。



【0190】以下に、本発明の実施例および比較例で用いられるポリプロピレンおよびプロピレン系エラストマーを示す。本発明の実施例および比較例において、ポリプロピレンとしては、汎用の固体状チタン触媒成分を用いて重合された下記のようなポリプロピレンを用いた。

【0191】ポリプロピレン-1；プロピレンの単独重合体

(極限粘度  $[\eta]$  ; 2.9 dl/g、DSC融点; 164℃、結晶化度; 62%)

ポリプロピレン-2；プロピレンランダム共重合体

(組成 プロピレン96.4モル%、エチレン2.1モル%、1-ブテン1.5モル%、極限粘度  $[\eta]$  ; 2.1 dl/g、DSC融点; 142℃、結晶化度; 56%)

次に、プロピレン系エラストマー [B] を製造する際に用いた触媒成分の合成例およびプロピレン系エラストマー [B] の製造例を示す。また製造例で得られたプロピレン系エラストマー (PBR) の特性を表3に示す。

【0192】

【合成例1】

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロライドの合成

[3-(2-ビフェニル)-2-エチルプロピオン酸の合成] 500ml-4口丸底フラスコ (攪拌器、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付) にカリウム-*n*-ブトキシド13.46g (120ミリモル)、トルエン100ml、*N*-メチルピロリドン20mlを加え、窒素雰囲気中で60℃に加温しながら、エチルマロン酸ジエチル20.7g (110ミリモル) をトルエン50mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、同温で1時間反応させた。次に同温で2-フェニルベンジルプロミド20.27g (100ミリモル) を30mlのトルエンに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後昇温し、2時間還流した。反応混合物を水200mlに注ぎ、2N-HClを加えてpH=1とした。有機相を分離し、水相をトルエン100mlでさらに3回抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水で中性まで洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下で濃縮し、黄橙色液体の濃縮物36.7gを得た。

【0193】1リットル-4口丸底フラスコ (攪拌器、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計付) に水酸化カリウム67.3g (1.02モル) とメタノール水溶液160ml (メタノール/水=4/1 (=v/v)) を加えた。室温下、窒素雰囲気中で上記濃縮物をメタノール水溶液50ml (メタノール/水=4/1 (=v/v)) に溶解させた溶液を滴下した。滴下後、昇温し、4時間還流させた。その後、室温まで冷却し、析出した固体を濾過した。濾物を水に溶解させ、硫酸を加え酸性 (pH=1) とし、塩化メチレン100mlで5回抽出した。合わせた有機相を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下で濃縮して、白色固体の生成物24.2

gを得た。

【0194】次に、300ml-3口丸底フラスコ (スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、温度計付) に上記白色固体24.2g、酢酸56ml、水37mlおよび濃硫酸13.1mlを加え、窒素雰囲気中で6時間還流させた。反応終了後、酢酸を減圧下で留去し水50mlを加え、塩化メチレン50mlで3回抽出した。合わせた有機相を飽和食塩水50mlで洗浄後、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=2/1→1/1容量部で展開) で分離精製して白色固体13.7gを得た (収率: 54%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0195】FD-MS : 254 (M<sup>+</sup>)

mp. : 91.2~94.0℃

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

$\delta$ =0.71 (t, J=7.2Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 1.16~1.58 (m, 2H) ; 2.32 (bquin, J=7.0Hz, 1H, >CH-) ; 2.61~2.99 (m, 2H) ; 6.89~7.47 (m, 9H)

IR (KBr disk) : 1696 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

【0196】[3-(2-ビフェニル)-2-エチルプロピオニルクロリドの合成] 100ml-3口丸底フラスコ (スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、温度計、NaOHトラップ付) に3-(2-ビフェニル)-2-エチルプロピオン酸13.3g (52.4ミリモル) と塩化チオニル25.9ml (355ミリモル) を加え、窒素雰囲気中で2.5時間加熱還流させた。反応終了後、未反応の塩化チオニルを減圧で蒸留して黄橙色液体の粗生成物15.2gを得た。この酸クロリドはこれ以上精製せず次の反応に用いた。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0197】

IR (Neat) : 1786 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

【0198】[4-エチル-2-フェニル-1-インダノンの合成] 200ml-3口丸底フラスコ (スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下ロート、温度計、NaOHトラップ付) に無水塩化アルミニウム8.04g (60.3ミリモル) と二硫化炭素50mlを加え、氷冷下、窒素雰囲気中で前記で得られた3-(2-ビフェニル)-2-エチルプロピオニルクロリド15.2g (52.4ミリモル) を二硫化炭素21mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、内温を室温に上げ、1時間反応させた。反応溶液を氷水200mlに注いで分解し、エーテル100mlで2回抽出した。合わせた有機相を飽和NaHCO<sub>3</sub>水100ml、次に飽和食塩水100mlで洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=10/1容量部で展開) で分離精製し

て目的物を黄色固体として10.8 g得た(収率:88%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0199】NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

$\delta$  = 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
1.60 ~ 2.20 (m, 2H) ; 2.42 ~ 2.82  
(m, 1H, >CH-) ; 2.80 (dd, J = 3.8 Hz,  
16.5 Hz, 1H) ; 3.36 (dd, J = 7.6  
Hz, 16.5 Hz, 1H) ; 7.09 ~ 7.91 (m,  
8H)

IR (Neat) : 1705 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

【0200】[2-エチル-1-ヒドロキシ-4-フェニルイン  
ダンの合成] 200 ml - 3口丸底フラスコ(スター  
ラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下  
ロート、温度計付)に水素化ホウ素ナトリウム0.85 g (22.6ミ  
リモル)と28 mlのエタノールを加え、窒素雰囲気下

室温で2-エチル-4-フェニル-1-インダノン10.6 g  
(45.1ミリモル)を20 mlのエタノールに溶解さ  
せた溶液を滴下した。滴下終了後、50℃に昇温し、さ  
らに3.5時間反応させた。反応後冷却し、未反応の水  
素化ホウ素ナトリウムをアセトンで滴下して分解した。  
次に反応混合物を減圧下、濃縮し、水50 mlとエーテ  
ル50 mlを加え抽出した。有機相を分離後、水相をエ  
ーテル50 mlで2回抽出した。合わせた有機相を飽和  
食塩水100 mlで洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥し  
た。溶媒を減圧下で留去して粘調な淡黄色液体の目的物  
(2種類の異性体混合物)を10.67 g得た(収率:  
99%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0201】NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

$\delta$  = 1.02 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
1.31 ~ 3.28 (m, 5H) ; 4.86, 5.03 (そ  
れぞれd, それぞれJ = 6.4 Hz, J = 5.1 Hz, 合  
わせて1H, >CH-O-) ; 7.10 ~ 7.66 (m,  
8H)

IR (Neat) : 3340 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>OH</sub>)

【0202】[2-エチル-4-フェニルインダンの合成]

300 ml - 4口丸底フラスコ(スターラーチップ、滴  
下ロート、温度計付)に2-エチル-1-ヒドロキシ-4-フェ  
ニルインダン9.78 g (41.3ミリモル)、トリエチ  
ルアミン17.2 ml (123.8ミリモル)、4-ジメチ  
ルアミノピリジン0.25 g (2.1ミリモル)および塩  
化メチレン98 mlを加えた。氷冷下、窒素雰囲気下メ  
タンスルホンクロリド6.4 ml (82.5ミリモル)  
を塩化メチレン6.5 mlに溶解した溶液をゆっくり滴  
下した。滴下終了後、同温度でさらに3.5時間反応さ  
せた。反応混合物を氷水250 mlに注いだ後、有機相  
を分離し、水相を塩化メチレン50 mlでさらに2回抽  
出した。合わせた有機相を飽和NaHCO<sub>3</sub>水、次に飽  
和食塩水で洗浄した後、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。  
溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラ  
フィー(ヘキサンで展開)で分離精製して目的物(2種類

の異性体混合物)を淡黄色液体として6.56 g得た  
(収率:73%)。得られた生成物の物性を下記に示  
す。

【0203】NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) :

$\delta$  = 1.20 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ;  
2.49 (q, J = 7.6 Hz, 2H) ; 3.41 (s,  
2H) ; 6.61, 6.72 (それぞれbs, 合わせて1  
H) ; 7.09 ~ 8.01 (m, 8H)

【0204】[ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-フ  
ェニルインデン)の合成] 200 ml - 3口丸底フラス  
コ(スターラーチップ、ジムロートコンデンサー、滴下  
ロート、温度計付)に2-エチル-4-フェニルインデン5.  
0 g (22.8ミリモル)、チオシアン酸銅80 mg  
(0.63ミリモル)および無水エーテル50 mlを加  
えた、窒素雰囲気下氷冷下1.6M濃度のn-ブチルリチ  
ウムのヘキサン溶液15.7 ml (25.1ミリモル)を  
ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温に昇温し、さらに  
1時間反応させた。次に、ジメチルジクロロシラン1.  
52 ml (12.6ミリモル)を無水エーテル4.5 ml  
に溶解した溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、室温  
でさらに12時間反応させた。反応混合物をセライトで  
濾過後、濾液を飽和塩化アンモニウム水50 mlに注い  
だ。有機相を分離後、水相をエーテル50 mlで抽出し  
た。合わせた有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水Na<sub>2</sub>  
SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリ  
カゲルクロマトグラフィー(ヘキサン→ヘキサン  
/塩化メチレン=20/1容量部で展開)で分離して淡  
黄色固体の目的物(2種類の異性体混合物)を4.5 g  
得た(収率80%)。得られた生成物の物性を下記に示  
す。

【0205】NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90Hz) :

$\delta$  = -0.23, -0.17 (それぞれs, 合わせて6  
H, Si-CH<sub>3</sub>) ; 1.12, 1.19 (それぞれt, そ  
れぞれJ = 7.4 Hz, 合わせて6H, CH<sub>3</sub>) ; 2.4  
4, (bq, J = 7.4 Hz, 4H) ; 3.81 (s, 2  
H, >CH-Si-) ; 6.75 (bs, 2H, 3-H-  
Ind) ; 6.88 ~ 7.74 (m, 16H)

【0206】[rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-エチ  
ル-4-フェニル-1-インデン)] ジルコニウムジクロラ  
イドの合成] 50 ml - 3口丸底フラスコ(スターラー  
チップ、玉入コンデンサー、滴下ロート、温度計付)に  
アルゴン雰囲気下ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-  
フェニルインデン)0.84 g (1.69ミリモル)と無  
水エーテル17 mlを加え、室温で1.58M濃度のn-  
ブチルリチウムのヘキサン溶液2.25 ml (3.56ミ  
リモル)をゆっくり滴下した。滴下後、さらに13.5  
時間反応させた。得られた反応液をドライアイス〜アセ  
トン浴で-70℃に冷却し、ZrCl<sub>4</sub> 0.395 g  
(1.69ミリモル)の粉末を徐々に添加した。添加終

了後、攪拌を継続しながら、終夜放置した。次に室温で

溶媒を減圧下に留去した。塩化メチレン 30 ml を加えた後、不溶物を濾過し、濾液を室温で濃縮晶析した。析出した固体を濾過した後、無水エーテル 3 ml で 2 回洗浄し、減圧下で乾燥させて目的物を橙黄色固体として 0.17 g 得た (収率: 15%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0207】NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz) :  
 $\delta$  = 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ;  
 1.34 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>) ; 2.46 (quin, J = 7.3 Hz, 2H) ; 2.73 (quin, J = 7.3 Hz, 2H) ; 6.96 (s, 2H, 3-H-Ind) ; 6.99~7.88 (m, 16H)

【0208】

【製造例 1】十分に窒素置換した 2 リットルのオートクレーブに、ヘキサンを 900 ml、1-ブテンを 60 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 1 ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G にし、上記合成例と同様にして合成されたメチルアルミノキサン 0.30 ミリモル、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロライドを Zr 原子に換算して 0.001 ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G に保ちながら 30 分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で 12 時間減圧乾燥した。

【0209】得られたポリマーは 39.7 g であり、重合活性は 79 kg-ポリマー/ミリモル Zr · hr、1-ブテン含量は 26.4 モル%、 $[\eta] = 1.60 \text{ dl/g}$ 、融点は 88.4℃であり、2,1-挿入に基づく異種結合の割合は約 0.02% であった。その他の物性を表 3 に示す。

【0210】

【製造例 2】十分に窒素置換した 2 リットルのオートクレーブに、ヘキサンを 900 ml、1-ブテンを 60 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 1 ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G にし、メチルアルミノキサン 0.30 ミリモル、上記合成例と同様にして合成された rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロライドを Zr 原子に換算して 0.001 ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G に保ちながら 30 分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で 12 時間減圧乾燥した。

【0211】得られたポリマーは 45.2 g であり、重合活性は 90 kg-ポリマー/ミリモル Zr · hr、1-ブテン含量は 20.2 モル%、 $[\eta] = 1.90 \text{ dl/g}$ 、融点は 101.5℃であり、2,1-挿入に基づく異種結合の割合は約 0.02% であった。

【0212】

【製造例 3】十分に窒素置換した 2 リットルのオートク

レーブに、ヘキサンを 950 ml、1-ブテンを 30 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 1 ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G にし、メチルアルミノキサン 0.30 ミリモル、上記合成例と同様にして合成された rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロライドを Zr 原子に換算して 0.001 ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G に保ちながら 30 分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で 12 時間減圧乾燥した。

【0213】得られたポリマーは 52.1 g であり、重合活性は 104 kg-ポリマー/ミリモル Zr · hr、1-ブテン含量は 13.9 モル%、 $[\eta] = 2.51 \text{ dl/g}$ 、融点は 116.3℃であり、2,1-挿入に基づく異種結合の割合は約 0.02% であった。

【0214】

【比較製造例 4】十分に窒素置換した 2 リットルのオートクレーブに、ヘキサンを 830 ml、1-ブテンを 100 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 1 ミリモル加え、70℃に昇温した後、プロピレンを供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G にし、トリエチルアルミニウム 1 ミリモル、および塩化マグネシウムに担持されたチタン触媒を Ti 原子に換算して 0.005 ミリモル加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を 7 kg/cm<sup>2</sup>-G に保ちながら、30 分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で 12 時間減圧乾燥した。

【0215】得られたポリマーは 33.7 g であり、重合活性は 14 kg-ポリマー/ミリモル Ti · hr、1-ブテン含量は 25.3 モル%、 $[\eta] = 1.89 \text{ dl/g}$ 、融点は 110.0℃であり、2,1-挿入に基づく異種結合の割合は検出限界以下であった。

【0216】

【表 3】

表 3

		1-ブテン含量 (モル%)	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	DSC融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	結晶化度 (%)	立体規則性	Mw/Mn	B 値
製造例 1	加ビシク・1-ブテン 系55/45	13.9	2.51	118.3	56	100	1.9	1.0
製造例 2	加ビシク・1-ブテン 系55/45	20.2	1.80	101.5	50	100	2.0	1.0
製造例 3	加ビシク・1-ブテン 系55/45	26.4	1.60	88.4	40	100	2.0	1.0
比較製造例 4	加ビシク・1-ブテン 系55/45	25.3	1.89	110.0	48	100	3.5	0.94

51

( 27 )

特開平8-208909

52

## 【0217】

【実施例1～6】ポリプロピレン-1を、押出機で熔融後樹脂温度250 $^{\circ}\text{C}$ でTダイより押出し、シート状に冷却固化させ、次いで加熱ロールを通すことにより、延伸倍率が5倍になるように縦軸方向に延伸して、ポリプロピレン-1（結晶性ポリプロピレン）の一軸シートを形成した。

【0218】この結晶性ポリプロピレンの一軸延伸シートを基材層として、このシートの片面上に、表4に示すような各ポリプロピレン組成物層を下記のように積層した。表4に示すポリプロピレン組成物層を上記とは別の押出機で熔融混練し、熔融状態で別のTダイで樹脂温度230 $^{\circ}\text{C}$ で押出した熔融フィルムを基材層上に積層した。この積層シートを加熱したテンター内を連続的に通して、横方向に延伸倍率が10倍になるように延伸することにより、二軸に延伸された結晶性ポリプロピレンからなる基材層（厚み22 $\mu\text{m}$ ）と、一軸に延伸されたポリプロピレン組成物からなる層（厚み3 $\mu\text{m}$ ）とからなる積層フィルムを得た。

20 【0219】得られた積層フィルムを上記のように評価した結果を表4に示す。

## 【0220】

【比較例1～2】実施例1において、表4に示すようなポリプロピレン組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。結果を表4に示す。

## 【0221】

【表4】

表 4

	組 成 (重量比)	ヒート開始温度 (°C)	ヘイズ (%)	スリップ性 摩擦係数/動摩擦係数	耐プロッキング性 (g/cm)
実施例 1	カビリン・1-デケン 系イソタマ-1 / 新カビリン - 2 = 75 / 25	110	0.8	0.28 / 0.28	0.1
実施例 2	カビリン・1-デケン 系イソタマ-2 / 新カビリン - 2 = 75 / 25	100	0.6	0.32 / 0.31	0.2
実施例 3	カビリン・1-デケン 系イソタマ-3 / 新カビリン - 2 = 75 / 25	88	1.4	0.89 / 0.51	1.9
実施例 4	カビリン・1-デケン 系イソタマ-1 / 新カビリン - 2 = 50 / 50	118	0.6	0.29 / 0.29	0.1
実施例 5	カビリン・1-デケン 系イソタマ-2 / 新カビリン - 2 = 50 / 50	108	0.5	0.34 / 0.30	0.2
実施例 6	カビリン・1-デケン 系イソタマ-3 / 新カビリン - 2 = 50 / 50	85	0.8	0.27 / 0.27	0.4
比較例 1	カビリン・1-デケン 系イソタマ-4 / 新カビリン - 2 = 75 / 25	100	1.7	3.23 / 1.02	2.6
比較例 2	カビリン・1-デケン 系イソタマ-4 / 新カビリン - 2 = 50 / 50	105	2.5	0.37 / 0.32	0.8

## 【0222】

【合成例 2】 rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(4-イソプロピル-2,7-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリドの合成

(4-イソプロピル-2,7-ジメチル) インデン (化合物

## ①) の合成

十分に窒素置換した 1 リットルの反応器に塩化アルミニウム 90 g (0.67 モル)、二硫化炭素 150 ml を仕込み、この中へ p-シメン 47 ml (0.30 モル) とメタアクリロイルクロリド 33 ml (0.3 モル) を二硫化炭素 30 ml と混合した溶液を 20~25℃で滴下

した。12 時間室温で反応させた後、氷 1 kg に加え、エーテルで抽出を行った。得られたエーテル溶液を飽和重曹水で洗浄した後、エーテル層をさらに水洗し、エーテル層を濃縮して 68 g のオイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: n-ヘキサン) で精製して 2,4-ジメチル-7-プロピル-1-インダノンと 2,7-ジメチル-4-イソプロピル-1-インダノンとの混合物 (混合物 ①) 42 g を得た (収率: 67%)。

【0223】 十分に窒素置換した 1 リットルの反応器に水素化アルミニウムリチウム 2.82 g (0.075 モル)、エーテル 200 ml を仕込み、この中へ混合物 ①

36.5 g (0.18モル) とエーテル 150 ml の混合液を氷冷下で滴下した。滴下終了後、室温で 30 分間攪拌した後、1 時間還流した。反応終了後、通常の後処理をし、エーテル抽出を行った。得られたエーテル溶液を飽和重曹水、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エーテル層を濃縮して 36 g の固体を得た。この固体を n-ヘキサン 100 ml でリソラリーすることにより、2,4-ジメチル-7-イソプロピル-1-インダノールと 2,7-ジメチル-4-イソプロピル-1-インダノールの混合物 (混合物②) 30 g を得た。(収率: 82%)

十分に窒素置換した 1 リットルの反応器に混合物② 25 g (0.12モル)、ベンゼン 500 ml を仕込み、この中へバタトルエンスルホン酸 1 水和物 50 mg

(0.55 ミリモル) を加えて 1 時間還流した。反応終了後、飽和重曹水 300 ml に注ぎ、有機層と水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を濃縮し、得られたオイルを蒸留して (b.p.: 90°C/1 mmHg)、目的の化合物①を 20 g 得た (収率: 90%)。

【0224】1,1'-ジメチルシリレン-ビス(4-イソプロピル-2,7-ジメチルインデン) (化合物②) の合成

十分に窒素置換した 200 ml の反応器に化合物① 9.5 g (51 ミリモル)、テトラメチルエチレンジアミン 7.7 ml (51 ミリモル)、ジエチルエーテル 60 ml を仕込み、-10°C に冷却した。この溶液中に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (51 ミリモル) を加えた。室温まで昇温した後、再び -10°C まで冷却し、ジメチルジクロルシラン 3.1 ml (25.5 ミリモル) を 30 分間で滴下し、1 時間反応を行った。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液 40 ml に加え、n-ヘキサンで抽出し、水洗後硫酸マグネシウムで乾燥した。塩を除去し、有機層を減圧下で濃縮して得られた黄色オ

イルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: n-ヘキサン) で精製して化合物②を無色アモルファスとして 5.4 g 得た (収率: 50%)。

【0225】rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(4-イソプロピル-2,7-ジメチルインデン)) ジルコニウムジクロリド (化合物③) の合成

十分に窒素置換した 300 ml の反応器に化合物② 5.4 g (12.6 ミリモル)、テトラヒドロフラン 100 ml を仕込み、-78°C に冷却し、攪拌した。ここに、n-ブチルリチウム 16 ml (n-ヘキサン溶液、1.58 N、25.2 ミリモル) を 20 分かけて滴下し、温度を保ったままさらに 1 時間攪拌してアニオン溶液を調整した。その後ゆっくりと室温まで昇温した。

【0226】同時に、十分に窒素置換した 300 ml の反応器にテトラヒドロフラン 100 ml を仕込み、-78°C に冷却し、攪拌した。ここに四塩化ジルコニウム 2.94 g (12.6 ミリモル) をゆっくり加えた後、室温まで昇温した。この中に前述したアニオン溶液を 30 分かけて滴下し、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、減圧濃縮し、析出した固体を 300 ml のヘキサンで 3 回洗浄して、不溶物を除去した。得られたヘキサン溶液を約 50 ml まで濃縮し、6°C で 12 時間冷却した。得られた固体を <sup>1</sup>H-NMR で分析したところ、ラセミ体とメソ体の混合物 (4:1) 1.78 g であった (収率: 24%)。この混合物にヘキサン 100 ml を加え、再度、再結晶を行い、化合物③の黄色柱状晶 0.22 g を得た (収率: 3%)。なお、化合物③の FD 質量分析の結果は、588 (M<sup>+</sup>) であった。

【0227】

【表 5】

表 5

## NMRデータ

化合物番号	<sup>1</sup> H-NMRスペクトル (CDCl <sub>3</sub> , ppm)
1	1.26(6H, d, J=7.2Hz)、2.70(3H, s)、 2.38(3H, s)、2.88(1H, q, J=7.0Hz)、3.27(2H, s)、 6.54(1H, s)、6.90(1H, s)、7.10(1H, s)
2	1.06(12H, d, J=7.2Hz)、0.94~1.14(6H, m)、 1.91~2.06(6H, m)、2.26(6H, s)、2.71(2H, q, J=7.2Hz)、 3.49(2H, s)、6.49(2H, s)、6.74(2H, s)、7.06(2H, s)
3	1.20(12H, d, J=7.2Hz)、1.29(6H, s)、 2.21(6H, s)、2.33(6H, s)、2.81(2H, q, J=7.0Hz)、 6.70(2H, s)、7.01(2H, s)、7.26(2H, s)
4	1.06(6H, d, J=7.2Hz)、1.26(6H, d, J=7.2Hz)、 1.80(3H, s)、2.10(6H, s)、2.24(3H, s)、2.80(2H, s)、 4.36(4H, br. s)、6.16(2H, s)、6.60~7.68(14H, m)
5	0.92(12H, d, J=6.8Hz)、2.02(6H, s)、2.36(6H, s)、 2.60(2H, q, J=6.8Hz)、6.80(2H, s)、6.90(2H, s)、 6.99(2H, s)、7.45~7.50(6H, m)、8.12~8.16(4H, m)

## 【0228】

【製造例5】十分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、ヘキサンを900ml仕込み、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルを加え、7.0℃に昇温した後、エチレンをフィードして2.0kg/cm<sup>2</sup>に加圧し、プロピレンをフィードして全圧を8kg/cm<sup>2</sup>-Gにし、メチルアルミノキサン0.3ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001ミリモル加え、プロピレンを連続的にフィードして全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gを保ちながら10分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でポリマーを回収し、110℃で10時間減圧乾燥した。

【0229】得られたポリマーは16.8gであり、重合活性は16.8kgポリマー/ミリモルZrであり、極限粘度[η]は1.7dl/gであり、エチレン含量は8.5モル%であり、頭-尾結合からなるプロピレン連鎖部のトリアドタクティシティーは95.6%であ

り、プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.62%であり、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.05%以下であった。結果を表6に示す。

30 【0230】なお製造例5および製造例6において、立体規則性 (mm分率) は、試料約50mgをo-ジクロロベンゼン (あるいはヘキサクロロブタジエン) 0.5mlと重水素化ベンゼン0.1mlの混合溶媒に、5mmφのNMR試料管中で約120℃で完全に溶解させた後、日本電子製GX500型NMRで測定 (測定核種; <sup>13</sup>C、測定モード; プロトン完全デカップリング、測定温度; 120℃) することにより求めた。

【0231】またプロピレン連鎖中に存在するプロピレンモノマーの2,1-挿入および1,3-挿入に基づく異種結合の割合は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにより、下記式から求めた。

【0232】

【数4】

$$F(2,1\text{-挿入, \%}) = \frac{0.5 \text{ } 1\alpha\beta}{1\alpha\alpha + 1\alpha\beta} \times 100$$

$$F(1,3\text{-挿入, \%}) = \frac{0.5 \text{ } 1\alpha\delta}{1\alpha\alpha + 1\alpha\beta + 1\alpha\delta} \times 100$$

【0233】ここで、 $1\alpha\alpha$ は $\alpha\alpha$ 炭素ピーク（42.0 ppmおよび46.2 ppm付近で共鳴する）の全面積、 $1\alpha\beta$ は $\alpha\beta$ 炭素ピーク（30.2 ppmおよび35.6 ppm付近で共鳴する）の全面積、 $1\alpha\delta$ は $\alpha\delta$ 炭素ピーク（37.1 ppm付近で共鳴する）の面積である。なお $\alpha\alpha$ などのピークの命名はCarmanの分類に従った（C. J. Carman and C. E. Wilkes, Rubber Chem. Technol., 44, 781 (1971)）。

## 【0234】

【製造例6】充分に窒素置換した内容積500mlのガラス流通式ガラス製重合器に、トルエン250mlを入れ、0℃に冷却し、プロピレンを140リットル/h r、エチレンを60リットル/h rで流通し、系を充分に飽和させた。次いで、トリイソブチルアルミニウムを0.25ミリモル、メチルアルミノキサンをA1原子に換算して0.5ミリモル、rac-ジメチルシリレン-ビス（1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)）ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001ミリモル加え、系を0℃に保ったまま10分間重合した。重合の停止は少量のメタノールを加えることにより行った。重合懸濁液を少量の塩酸を加えた2リットルのメタノールに入れて充分に攪拌し、濾過した。ポリマーを大量のメタノールにて洗浄し、80℃で10時間乾燥した。

【0235】得られたポリマーは5.62gであり、重合活性は33.7kg-ポリマー/ミリモルZr・hrに相当する。エチレン含量は3.9モル%であり、

$[\eta]$ は1.80dl/gであり、 $M_w/M_n$ は2.15であり、トリアドタクティシティーは99.3%であり、プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は0.12%であり、プロピレンモノマーの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は検出下限未満（0.03未満）であった。結果を表6に示す。

## 【0236】

## 【表6】

表 6

位置不規則単位の割合	$M_w / M_n$		mm分率	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	重合活性 kg- $1/7$ -mmol-Zr-hr	収 量 (g)	エチレン含量 (モル%)		
	2,1-挿入 (%)	1,3-挿入 (%)							
	0.62	<0.05	95.6	1.7	16.8	16.8	8.5	カビック・エチレン系エラストマー-5	製造例 5
	0.12	<0.03	99.2	1.66	38.8	6.63	8.7	カビック・エチレン系エラストマー-6	製造例 6

## 【0237】

【実施例7～10】ポリプロピレン-1、ポリプロピレン-2および製造例5～6で得られたプロピレン・エチレン系エラストマーを用いて、実施例1～6と同様にして積層フィルムを成形し、評価した。結果を表7に示す。

## 【0238】

## 【表7】



表 7

	組 成 (重量比)	ヒートシーリング開始温度 (℃)	耐ブロッキング性 (g/cm)
実施例 7	ポリブテン・エチレン系エラストマー - 5 / ポリブテン - 2 = 75 / 25	97	0.4
実施例 8	ポリブテン・エチレン系エラストマー - 5 / ポリブテン - 2 = 50 / 50	105	0.2
実施例 9	ポリブテン・エチレン系エラストマー - 6 / ポリブテン - 2 = 75 / 25	99	0.4
実施例 10	ポリブテン・エチレン系エラストマー - 6 / ポリブテン - 2 = 50 / 50	107	0.2

---

フロントページの続き

(72)発明者 筒 井 俊 之  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号  
三井石油化学工業株式会社内